

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
6 octobre 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/092808 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **C03C 13/00**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/050162

(22) Date de dépôt international : 14 mars 2005 (14.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0402741 17 mars 2004 (17.03.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A.** [FR/FR]; 130 Avenue des Follaz, F-73000 CHAMBERY (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **CREUX, Sophie** [FR/NL]; Prof.PS Gerbrandyweg 19, NL-2584CA DEN HAAG (NL). **LECOMTE, Emmanuel** [FR/FR]; 6, rue Hector Berlioz, F-93300 BOBIGNY (FR). **BERTHEREAU, Anne** [FR/FR]; 251, Avenue des Thermes, Résidence Saint Michel, F-73190 CHALLES LES EAUX (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: GLASS YARN FOR REINFORCING ORGANIC AND/ OR INORGANIC MATERIALS

(54) Titre : FILS DE VERRE APTES A RENFORCER DES MATIERES ORGANIQUES ET/OU INORGANIQUES

(57) Abstract: The invention relates to reinforcing glass yarns whose composition comprises the following components within the limits defined thereafter in percentages by weight: SiO<sub>2</sub> 58 - 63 %, AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 - 16 %, CaO 16 - 23 %, MgO 0.5 - 3.5 %, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 0 - 2 %, TiO<sub>2</sub> 1 - 1.5 %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 1.5 %, Li<sub>2</sub>O 0 - 0.4 %, ZnO 0 - 0.4 %, MnO 0 - 1 %, F 0 - 0.5 %. The inventive yarns exhibit improved mechanical, acid and high-temperature resistance for the low cost composition thereof. A method and a composition for producing said yarns are also disclosed.

(57) Abrégé : L'invention concerne des fils de verre de renforcement dont la composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux : SiO<sub>2</sub> 58 à 63%, AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 à 16%, CaO 16 à 23%, MgO 0,5 à 3,5%, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 0 à 2%, TiO<sub>2</sub> 1 à 1,5%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 à 1,5%, Li<sub>2</sub>O 0 à 0,4%, ZnO 0 à 0,4%, MnO 0 à 1 %, F 0 à 0,5%. Ces fils présentent des propriétés améliorées en termes de résistance mécanique, de résistance en milieu acide, de résistance aux températures élevées pour une composition de faible coût. Elle concerne également un procédé de préparation desdits fils et la composition permettant leur élaboration.



**WO 2005/092808 A1**

## **FILS DE VERRE APTES A RENFORCER DES MATIERES ORGANIQUES ET/OU INORGANIQUES**

La présente invention concerne des fils ou fibres de verres, notamment  
5 destinés au renforcement de matières organiques et/ou inorganiques et  
utilisables comme fils textiles, ces fils étant susceptibles d'être produits par un  
procédé consistant à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant  
d'orifices disposés à la base d'une filière généralement chauffée par effet Joule.

Elle concerne plus particulièrement des fils de verre présentant une  
10 composition nouvelle particulièrement avantageuse.

Le domaine des fils de verre de renforcement est un domaine  
particulier de l'industrie du verre. Ces fils sont élaborés à partir de compositions  
de verres spécifiques, le verre utilisé devant pouvoir être étiré sous forme de  
filaments de quelques micromètres de diamètre, suivant le procédé  
15 précédemment décrit, et devant permettre la formation de fils aptes à remplir  
notamment leur rôle de renfort. Les fils de verre de renforcement les plus  
couramment utilisés sont ainsi les fils formés de verres dont la composition  
dérive de la composition eutectique du diagramme ternaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$   
dont la température au liquidus est de  $1170^\circ\text{C}$ . Ces fils sont désignés sous le  
20 nom de fils de « verre E », dont l'archétype est décrit dans les publications de  
brevets US-A-2 334 981 et US-A-2 571 074, et qui présentent une composition  
essentiellement à base de silice, d'alumine, de chaux et d'anhydride borique.  
Ce dernier, présent à des teneurs allant en pratique de 5 à 13% dans les  
compositions de verres qualifiés de « verre E », est ajouté en remplacement de  
25 la silice afin de diminuer la température au liquidus du verre formé et de faciliter  
sa fusion. On nomme « température au liquidus », notée «  $T_{\text{liq}}$  », la température  
à laquelle apparaît, dans un système à l'équilibre thermodynamique, le cristal le  
plus réfractaire. La température au liquidus donne donc la limite inférieure à  
laquelle il est possible de fibrer. Les fils de verre E se caractérisent en outre par  
30 une teneur en oxydes alcalins (essentiellement  $\text{Na}_2\text{O}$  et/ou  $\text{K}_2\text{O}$ ) limitée.

Depuis les deux publications de brevet citées, les verres comprenant  
ces constituants ont fait l'objet de nombreuses modifications ayant pour but de  
réduire les émanations de produits susceptibles de polluer l'atmosphère, de  
réduire le coût de la composition en diminuant la teneur des constituants les

plus onéreux, d'améliorer l'aptitude de ces verres au fibrage (le fibrage ou formage correspondant à l'opération d'étirage des filaments de verre à partir d'une filière selon le procédé précédemment évoqué), notamment en diminuant leur viscosité aux températures élevées ainsi que leur tendance à dévitrifier, ou  
5 enfin d'améliorer une propriété particulière destinée à accroître leurs performances (ou à les rendre aptes) pour certaines applications.

Des solutions pour réduire en grande partie les émanations polluantes ont consisté à supprimer des compositions les éléments les plus volatils que sont l'anhydride borique et le fluor. La diminution de la teneur en anhydride  
10 borique est également un moyen de réduction du coût des compositions. La suppression de l'anhydride borique et du fluor dans les compositions de ces verres est généralement faite au détriment de leur aptitude au fibrage, leur mise en œuvre pour obtenir des fils de renforcement devenant généralement plus difficile ou délicate, obligeant éventuellement à des modifications des  
15 installations de fibrage existantes.

La publication US-A-3 847 626 décrit et revendique des compositions dans lesquelles ces éléments sont remplacés par de fortes teneurs en oxyde de titane, allant de 3 à 5%, et par la magnésie, pour des teneurs allant de 1,5 à 4%. Ces deux oxydes permettent de compenser l'absence de bore et de fluor  
20 en rendant aptes au fibrage les verres formés à partir de ces compositions. La coloration jaune conférée par de tels taux de titane tend toutefois à exclure ce type de compositions pour certaines applications. Des teneurs élevées en oxyde de titane, allant de 2 à 4%, sont également préconisées dans la demande US-A-4 026 715, cet élément étant généralement ajouté  
25 conjointement à des oxydes divalents tels que SrO, ZnO ou BaO, lesquels présentent en outre l'inconvénient d'être coûteux.

La demande US-A-4 199 364 décrit des compositions comprenant des teneurs élevées en oxyde de lithium. Outre son coût élevé, ce dernier fait partie des oxydes alcalins, connus pour dégrader l'aptitude des fibres au  
30 renforcement des supports de circuits électroniques.

Dans la demande WO 96/39362 sont décrites des compositions sans bore ni fluor, formées essentiellement à partir du système quaternaire  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ , contenant de faibles quantités d'oxyde de titane (moins de 0,9%) et généralement exemptes d'ajouts d'oxydes coûteux tels que ceux

décrits dans les demandes citées précédemment. Ces verres présentent néanmoins une température au liquidus et une température de formage relativement élevées.

Dans le domaine des fils de verres obtenus par étirage mécanique de filets de verre fondu, on nomme « température de formage » la température pour laquelle le verre possède une viscosité de 1000 Poises (decipascal seconde), viscosité autour de laquelle le verre doit être fibré. Cette température, notée « Tlog3 », correspond plus particulièrement à la température du verre au niveau des tétons de la filière. La température du verre à l'entrée de la filière correspond à une viscosité de l'ordre de  $10^{2,5}$  poises, et elle est notée « Tlog2,5 ».

Afin d'éviter tout risque de dévitrification lors du formage, la « plage de fibrage », notée «  $\Delta T$  » et définie comme la différence entre la température de formage et la température au liquidus, doit être positive, de préférence supérieure à 50°C.

Des valeurs élevées pour ces différentes températures obligent à maintenir le verre à des températures élevées à la fois pendant le conditionnement du verre et dans le dispositif de fibrage lui-même.

Cet inconvénient se traduit par un surcoût lié aux compléments d'apport thermique nécessaires pour conditionner le verre et à un renouvellement plus fréquent des outils de fibrage, notamment les pièces en platine, dont le vieillissement s'accélère fortement avec l'augmentation de la température.

Plus récemment, plusieurs demandes ont également présenté des compositions permettant d'obtenir des verres à faible coût, mais possédant des températures au liquidus et de formage proches de celles du verre E, permettant ainsi un fibrage plus aisé.

Ainsi, les publications de brevets WO 99/12858 et WO 99/01393 décrivent des compositions de verre contenant de faibles quantités de fluor ou d'oxyde de bore. Dans WO 00/73232, la baisse des températures caractéristiques est obtenue par des compositions à faible teneur en MgO (moins de 1%) et l'ajout d'une certaine quantité d'oxyde de bore, ou d'oxyde de lithium, ou d'oxyde de zinc, ou encore d'oxyde de manganèse, ce qui amoindrit

l'intérêt économique de ces compositions. WO 00/73231 divulgue des compositions dont la température au liquidus est abaissée, notamment grâce à l'ajout de MgO dans une gamme de teneurs étroite, entre 1,7 et 2,6%. La plupart des compositions exemplifiées dans cette demande comprennent en outre un oxyde choisi parmi l'oxyde de bore, l'oxyde de lithium, l'oxyde de zinc, ou encore l'oxyde de manganèse. La diminution des températures caractéristiques du procédé peut encore être atteinte, dans WO 01/32576, par la faible teneur en silice (moins de 58%) des compositions, et dans WO 02/20419, par la sélection de compositions dont le rapport entre la teneur en silice et la teneur en alcalino-terreux est inférieure à 2,35.

Les buts poursuivis par les différentes inventions mentionnées étaient principalement de réduire le coût des compositions et de diminuer les envois de matières nocives pour l'environnement. L'utilisation des fibres pour certaines applications a également dicté le choix de compositions très spécifiques. Trois propriétés peuvent être ainsi particulièrement recherchées : la résistance en milieu acide, la résistance aux températures élevées, et la haute résistance mécanique, notamment la résistance à la traction des fibres. La première propriété est particulièrement souhaitée dans les applications de renforcement de matières organiques et/ou inorganiques soumises à un contact avec un milieu acide, par exemple dans l'industrie chimique. La deuxième propriété est d'un intérêt primordial lorsque les fils de verre sont utilisés par exemple dans les pots d'échappement de véhicules automobiles. La troisième propriété est recherchée quant à elle lorsque les matériaux renforcés par les fils de verre sont soumis à de fortes sollicitations mécaniques.

Pour chacune de ces trois propriétés, des compositions particulières ont été développées.

Les publications WO 03/050049 et WO 02/42233 décrivent des fibres de verre que leur composition rend apte à être employées dans les pots d'échappement d'automobile. Dans la première demande, le but est atteint grâce à une composition de verre contenant de très faibles quantités de MgO (moins de 1%). Ces verres contiennent également de fortes teneurs en oxyde de titane (au moins 1,5%). La deuxième demande décrit des compositions de verre contenant une plage de teneurs en oxydes alcalino-terreux particulière. Beaucoup d'exemples de cette demande sont des verres qui contiennent de

l'oxyde de baryum ou de l'oxyde de strontium. Le document FR-A-2 804 107 décrit quant à lui des fibres présentant une composition particulière, dont la propriété de résistance aux températures élevées provient d'un traitement de leur surface visant à obtenir une composition superficielle extrêmement enrichie en silice.

La demande FR-A-2 692 248 décrit et revendique des compositions de verre présentant un comportement à la fusion et au fibrage proches de celui du « verre E », mais possédant une résistance aux acides nettement supérieure, notamment grâce à la diminution des teneurs en anhydride borique et en alumine. Les verres revendiqués possèdent néanmoins une teneur en anhydride borique supérieure à 2%.

Les exemples précédents montrent que des compositions spécifiques ont été développées pour répondre à certaines contraintes techniques, économiques ou environnementales, mais que l'optimisation d'une unique gamme de compositions permettant de répondre à l'ensemble de ces contraintes, fortement souhaitable sur le plan industriel, reste à faire.

La présente invention a ainsi pour but de proposer des compositions de verre d'un coût avantageusement bas, présentant une bonne aptitude au formage, et permettant d'obtenir des fils de verres dont les propriétés de résistance aux températures élevées et aux milieux acides et de résistance mécanique sont significativement améliorées par rapport à celles du verre E ou à certains verres actuellement commercialisés.

Un autre but de l'invention est de proposer des compositions de verre occasionnant peu d'envols préjudiciables à l'environnement lors de leur fusion.

Ces buts sont atteints grâce à des fils de verre dont la composition comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO <sub>2</sub>	58 à 63
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 à 16
30	CaO	16 à moins de 23
	MgO	0,5 à moins de 3,5
	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> O	0 à 2
	TiO <sub>2</sub>	supérieur à 1 et inférieur à 1,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 1,5

Li <sub>2</sub> O	0 à 0,4
ZnO	0 à 0,4
MnO	0 à 1
F	0 à 0,5

5

La silice est un oxyde formateur du réseau vitreux, et joue un rôle essentiel pour sa stabilité. Dans le cadre des limites définies précédemment, lorsque le pourcentage de ce constituant est inférieur à 58%, le verre obtenu n'est pas assez visqueux et dévitrifie trop facilement lors du fibrage. Pour des teneurs supérieures à 63%, le verre devient très visqueux et difficile à fondre. De ce fait, la teneur en silice est de préférence inférieure à 62%, et de façon particulièrement préférée, inférieure à 61%. La silice jouant un rôle bénéfique essentiel dans la résistance à la corrosion en milieu acide, sa teneur est de préférence supérieure à 59%, et même strictement supérieure à 60%. Des teneurs en silice strictement supérieures à 60% et inférieures ou égales à 63% sont ainsi préférées, en particulier, mais pas exclusivement, lorsque la teneur en oxyde de bore est non-nulle.

L'alumine constitue également un formateur du réseau des verres selon l'invention et joue un rôle fondamental dans leur stabilité. Dans le cadre des limites définies selon l'invention, une teneur inférieure à 10% entraîne une augmentation sensible de l'attaque hydrolytique du verre tandis que l'augmentation du pourcentage de cet oxyde au dessus de 16% entraîne des risques de dévitrification et une augmentation de la viscosité. Compte tenu de son rôle néfaste sur les propriétés de corrosion en milieu acide, la teneur en alumine est de préférence maintenue en dessous de 15%, voire de 14%. Les plus fortes résistances à la dévitrification s'obtiennent pour des teneurs en alumine comprises entre 11 et 14%, de préférence entre 12 et 13%.

La chaux et la magnésie permettent de régler la viscosité et de contrôler la dévitrification des verres selon l'invention. Dans le cadre des limites définies selon l'invention, une teneur en CaO supérieure ou égale à 23% engendre une augmentation des vitesses de dévitrification en CaSiO<sub>3</sub> (wollastonite) préjudiciable à un bon fibrage. La teneur en CaO doit donc être maintenue à une valeur strictement inférieure à 23%. Une teneur en CaO inférieure à 16% entraîne de trop faibles résistances hydrolytiques. La teneur

en CaO est donc de préférence supérieure à 18%, et même à 20%, voire supérieure ou égale à 22%. La teneur en MgO permet, en relation avec la teneur en chaux, d'obtenir des verres dont les températures au liquidus sont particulièrement basses. L'ajout de magnésie dans des teneurs déterminées

5 permet en effet d'introduire une compétition entre les croissances des cristaux de wollastonite et de diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), ayant pour effet de ralentir la croissance de ces deux cristaux, et donc de conférer une bonne résistance à la dévitrification. Le taux de MgO est maintenu de préférence inférieur ou égal à 3%, notamment inférieur à 2,5%, et supérieur à 1%, notamment supérieur à

10 2%. Pour des teneurs supérieures ou égales à 3,2% et notamment à 3,5%, la vitesse de cristallisation du diopside devient trop intense. Pour cette raison, la teneur en MgO des verres selon l'invention est strictement inférieure à 3,5% et notamment inférieure ou égale à 3,2%. Une plage de valeurs particulièrement préférée correspond à des teneurs en MgO allant de 2,2 à 2,8%. Selon un autre

15 mode de réalisation préféré, la teneur en MgO est plus modérée, comprise notamment entre 0,5 et moins de 2%.

Les oxydes alcalins peuvent être introduits dans les compositions des fils de verre selon l'invention pour limiter la dévitrification et réduire la viscosité du verre. La teneur en oxydes alcalins doit cependant rester inférieure ou égale

20 à 2% pour éviter une augmentation de la conductivité électrique inacceptable pour les applications dans le domaine de l'électronique et pour éviter une diminution pénalisante de la résistance hydrolytique du verre. La teneur en oxyde de lithium doit notamment être maintenue en-dessous de 0,4%, et de préférence inférieure à 0,1%. Les inventeurs ont mis en évidence le rôle

25 extrêmement néfaste des oxydes alcalins dans la résistance aux températures élevées. Ce rôle est connu de manière générale, mais dans ce contexte particulier, l'influence sur la diminution des températures caractéristiques du ramollissement du verre due à de très faibles teneurs en oxydes alcalins s'est révélée étonnamment élevée. La teneur totale en oxydes alcalins est donc de

30 préférence inférieure ou égale à 1,5% ou même à 1%.

$\text{TiO}_2$  joue un rôle particulièrement important dans les verres selon l'invention. Cet oxyde est connu comme agent fluidifiant du verre et susceptible de diminuer la température au liquidus, et par là-même substituant partiel de l'oxyde de bore. Les inventeurs ont également mis à jour son rôle bénéfique



surprenant pour les propriétés de résistance aux températures élevées aussi bien que pour les propriétés de résistance aux milieux acides, et également pour les propriétés de résistance à la traction. Pour des teneurs supérieures ou égales à 1,5%, la coloration jaune et le surcoût qu'il génère deviennent  
5 malheureusement inacceptables pour de nombreuses applications. L'absorption ultraviolette due aux fortes teneurs en titane peut également être rédhibitoire lorsque les fibres sont destinées au renfort de polymères dont la réticulation est réalisée au moyen de rayonnements UV. D'autre part, des verres contenant des teneurs en oxyde de titane plus fortes que 1,5% ne peuvent pas bénéficier de  
10 l'appellation « verre E » telle que définie par la norme ASTM D578. Pour ces différentes raisons, la teneur en oxyde de titane des verres selon l'invention est strictement inférieure à 1,5%, et de préférence inférieure ou égale à 1,4%. Afin de bénéficier des avantages procurés par la présence de l'oxyde de titane dans les verres selon l'invention, sa teneur est impérativement strictement supérieure  
15 à 1%, et de préférence supérieure ou égale à 1,1%.

L'anhydride borique  $B_2O_3$  peut être ajouté avantageusement à la composition des verres selon l'invention, en quantité modérée, afin de faciliter la fusion et le formage des verres, au détriment du coût de la composition. Du bore peut être ainsi introduit en quantité modérée et de manière économique  
20 par l'incorporation, comme matière première, de déchets de fils de verre contenant du bore, par exemple des déchets de fils de verre E. Les inventeurs ayant toutefois mis en évidence son rôle néfaste sur les propriétés de résistance à la corrosion en milieu acide et de résistance aux températures élevées, la teneur en  $B_2O_3$  est de préférence inférieure ou égale à 1%, et de  
25 manière encore plus préférée inférieure ou égale à 0,5%. Dans un mode de réalisation de l'invention particulièrement préféré, le taux de  $B_2O_3$  est même inférieur à 0,1%.

L'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) permet de diminuer la viscosité des verres selon l'invention et d'augmenter leur résistance à la corrosion en milieu acide.  
30 Toutefois, compte tenu du prix élevé de cet oxyde, sa teneur est inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,1%.

La teneur en oxyde de manganèse est inférieure à 1%, et de préférence inférieure à 0,3%. Cet oxyde étant susceptible de conférer au verre

une coloration violette très intense, le taux de MnO est maintenu de préférence inférieur à 0,1%.

Du fluor peut être ajouté en faible quantité pour améliorer la fusion du verre, ou être présent à l'état d'impureté. Il a toutefois été découvert que de  
5 faibles quantités de fluor affectaient très nettement la tenue en température des verres selon l'invention. La teneur en fluor est donc avantageusement maintenue en-dessous de 0,5%, et notamment inférieure à 0,1%.

L'oxyde de fer est une impureté inévitable des verres selon l'invention du fait de sa présence dans plusieurs matières premières, et sa teneur est  
10 généralement inférieure à 0,5%. Etant donné que l'effet de coloration généralement attribué au titane est en fait dû à un transfert électronique entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ , la teneur en fer dans les verres selon l'invention est avantageusement inférieure à 0,3%, notamment à 0,2%, grâce à un choix judicieux des matières premières.

15 Un ou plusieurs autres composants (différents de ceux déjà considérés, c'est-à-dire différents de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , F,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}$ ) peuvent également être présents, généralement à titre d'impuretés, dans la composition selon l'invention, la teneur totale en ces autres composants restant inférieure à 1%, de préférence  
20 inférieure à 0,5%, le taux de chacun de ces autres composants n'excédant pas généralement 0,5%.

Selon un mode de réalisation préféré, les fils de verre selon l'invention contiennent de petites quantités d'oxyde de cobalt destinées à compenser la teinte jaune due à l'oxyde de titane. La teneur en oxyde de cobalt (exprimé  
25 sous forme  $\text{CoO}$ ) préférée se situe entre 10 et 100ppm, notamment entre 15 et 60ppm, et avantageusement entre 15 et 50ppm (soit entre 0,0015 et 0,0050%).

Les fils de verre selon l'invention peuvent être réalisés et mis en œuvre comme les fils de verre E ; ils sont en outre plus économiques, et présentent une meilleure résistance en température, à la corrosion en milieu acide, et à la  
30 traction.

Les fils de verre selon l'invention sont obtenus à partir des verres de composition précédemment décrite selon le procédé suivant : une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices dispersés à la base d'une ou plusieurs filières est étirée sous la forme d'une ou plusieurs

nappes de filaments continus, puis rassemblée en un ou plusieurs fils collectés sur un support en mouvement. Il peut s'agir d'un support en rotation lorsque les fils sont collectés sous forme d'enroulements ou d'un support en translation lorsque les fils sont coupés par un organe servant également à les étirer ou  
5 lorsque les fils sont projetés par un organe servant à les étirer de façon à former un mat.

Les fils obtenus, éventuellement après d'autres opérations de transformation, peuvent ainsi se présenter sous différentes formes : fils continus, fils coupés, tresses, rubans, mats, réseaux..., ces fils étant composés  
10 de filaments de diamètre pouvant aller de 5 à 30 microns environ.

Le verre fondu alimentant les filières est obtenu à partir de matières premières éventuellement pures (par exemple issues de l'industrie chimique) mais le plus souvent naturelles, ces dernières comprenant parfois des impuretés à l'état de traces, ces matières premières étant mélangées dans des  
15 proportions appropriées pour obtenir la composition désirée, puis étant fondues. La température du verre fondu (et donc sa viscosité) est réglée de façon traditionnelle par l'opérateur de façon à permettre le fibrage du verre en évitant notamment les problèmes de dévitrification et de façon à obtenir la meilleure qualité possible des fils de verre. Avant leur rassemblement sous forme de fils,  
20 les filaments sont généralement revêtus d'une composition d'ensimage permettant de les protéger de l'abrasion et facilitant leur association ultérieure avec des matières à renforcer.

Les composites obtenus à partir des fils selon l'invention comprennent au moins une matière organique et/ou au moins une matière inorganique et des  
25 fils de verre, une partie au moins des fils étant les fils de verre selon l'invention.

Eventuellement, les fils de verre selon l'invention peuvent déjà avoir été associés, par exemple en cours d'étirage, à des filaments de matière organique de façon à obtenir des fils composites. Par extension, par « fils de verre dont la composition comprend... », on entend selon l'invention des « fils  
30 formés à partir de filaments de verre dont la composition comprend... », les filaments de verre étant éventuellement associés à des filaments organiques avant le rassemblement des filaments en fils.

Compte tenu de leurs bonnes propriétés de résistance aux températures élevées, les fils de verre selon l'invention peuvent également être

utilisés pour la garniture de pots d'échappement de véhicules automobiles. Dans cette application particulière, les fils de verre selon l'invention confèrent de bonnes propriétés d'isolation phonique, mais sont également soumis à des températures qui peuvent dépasser 850°C ou même 900°C.

5 Les avantages présentés par les fils de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples suivants, illustrant la présente invention sans toutefois la limiter.

Le tableau 1 rassemble quatre exemples selon l'invention numérotés de 1 à 4, et trois exemples comparatifs, numérotés C1 à C3. C1 est une  
10 composition de verre « E » standard, C2 une composition issue de la demande de brevet WO 99/12858, C3 étant quant à elle comprise dans l'enseignement de la demande WO 96/39362.

La composition des verres est exprimée en pourcentages massiques d'oxydes.

15 Afin d'illustrer les avantages des compositions de verre selon l'invention, le tableau 1 présente trois propriétés fondamentales :

- la température correspondant à une viscosité de  $10^{2,5}$  poises, notée « Tlog2,5 » et exprimée en degrés Celsius, proche de la température du verre dans la filière,
- 20 - la température de ramollissement, dite « de Littleton » et correspondant à une viscosité de  $10^{7,6}$  poises, notée « Tlog7,6 » et exprimée en degrés Celsius, valeur indicative de la résistance en température des fibres, ces deux valeurs de température et leur méthode de mesure respective étant bien connues de l'homme du métier,
- 25 - la valeur de la contrainte à la rupture en flexion trois points de composites à base de résine vinyl-ester (commercialisée par la société Dow Chemical Company sous le nom Derakane 411-350) comprenant une proportion volumique de fibres de 50% après immersion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl concentration 1N) à température  
30 ambiante pendant 100 heures. Cette contrainte est exprimée en MPa et caractérise la résistance des fibres à la corrosion en milieu acide.

Tableau 1

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	54,4	59,7	60,1	59,7	60,6	60,2	60,2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,5	13,2	12,8	13,0	12,2	12,1	12,6
<b>CaO</b>	22,1	22,2	23,1	22,2	22,2	22,0	22
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,3	-	-	-	-	1,0	0,5
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,5	0,9	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>MgO</b>	0,25	2,4	3,3	2,6	2,7	2,4	2,4
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,1	-	-	1,4	1,2	1,2	1,2
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,35	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>F</b>	-	0,9	-	-	-	-	-
<b>Tlog2,5 (°C)</b>	1285	1341	1350	1360	1361	1355	1362
<b>Tlog7,6 (°C)</b>	836	881	920	928	927	930	928
<b>Contrainte à rupture (MPa)</b>	200	420	550	650	700	590	620

Comme indiqué dans le tableau 1, les fibres selon l'invention sont très nettement supérieures aux fibres de verre E (ex. comparatif C1) en termes de tenue en température (près de 100°C de différence) et de résistance à la corrosion en milieu acide (une contrainte à rupture deux à trois fois plus élevée).

Les fibres selon l'invention présentent également des performances améliorées au regard des exemples comparatifs C2 et C3 pour des conditions de fibrage similaires. Le rôle positif de TiO<sub>2</sub> sur les performances thermiques et de résistance aux acides est particulièrement mis en évidence par la comparaison entre l'exemple 2 selon l'invention et l'exemple comparatif C3, dont les compositions ne diffèrent principalement que par la teneur en oxyde de titane.

En comparaison avec l'exemple 1, les exemples 2, 3 et 4 illustrent l'influence de certains oxydes sur la résistance des fibres à la corrosion en milieu acide. L'exemple 2 illustre par exemple le rôle bénéfique de SiO<sub>2</sub> et préjudiciable de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tandis que les exemples 3 et 4 mettent en évidence l'influence néfaste de l'oxyde de bore. L'impact des teneurs préférées en silice strictement supérieures à 60% est illustré par la comparaison entre les exemples 1 et 2, l'exemple 2 présentant une résistance à la corrosion en milieu acide nettement améliorée.

Les verres selon l'invention présentent donc des propriétés significativement améliorées en terme de résistance en température et à la corrosion en milieu acide, tout en conservant des propriétés de fibrage acceptables.

5 Afin d'illustrer l'influence de l'oxyde de cobalt sur la coloration des fils de verre selon l'invention, et donc sur la coloration des matières organiques renforcées par ces fils, des ajouts respectifs de 20, 40 et 60ppm de CoO ont été effectués dans la composition de l'exemple 2.

10 Le tableau 2 présente les résultats colorimétriques obtenus. Les coordonnées chromatiques  $L^*$ ,  $a^*$ , et  $b^*$  ont été calculées à partir de spectres expérimentaux en transmission, en prenant pour référence l'illuminant D65 et l'observateur de référence « CIE 1931 » tels que définis respectivement par les normes ISO/CIE 10526 et 10527.

**Tableau 2**

	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Ex.C1	79.4	-9.2	11.6
Ex. 2	73.6	-8.7	26.7
Ex.2 + 20ppm CoO	70.9	-8.7	13.7
Ex.2 + 40ppm CoO	63.4	-9.1	11.9
Ex.2 + 60ppm CoO	61.8	-8.8	7.9

15

Une teneur comprise entre 20 et 40ppm d'oxyde de cobalt permet donc d'obtenir un aspect colorimétrique similaire à celui obtenu avec la composition de référence C1.

## REVENDICATIONS

1. Fil de verre **caractérisé en ce que** sa composition comprend les  
 5 constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO <sub>2</sub>	58 à 63
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 à 16
	CaO	16 à moins de 23
10	MgO	0,5 à moins de 3,5
	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> O	0 à 2
	TiO <sub>2</sub>	supérieur à 1 et inférieur à 1,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 1,5
	Li <sub>2</sub> O	0 à 0,4
15	ZnO	0 à 0,4
	MnO	0 à 1
	F	0 à 0,5

2. Fil de verre selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la  
 teneur en SiO<sub>2</sub> est strictement supérieure à 60%.
- 20 3. Fil de verre selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**  
 la teneur en TiO<sub>2</sub> est supérieure ou égale à 1,1% et inférieure ou égale à 1,4%.
4. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce que** la teneur en MgO est comprise entre 2,2 et 2,8%.
5. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes,  
 25 **caractérisé en ce que** la teneur en anhydride borique B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est inférieure ou  
 égale à 0,5%.
6. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce que** sa composition comprend en outre entre 10 et 100ppm  
 d'oxyde de cobalt (CoO)
- 30 7. Composite de fils de verre et de matière(s) organique(s) et/ou  
 inorganique(s) **caractérisé en ce qu'il** comprend des fils de verre tels que  
 définis dans l'une des revendications 1 à 6.
8. Garniture pour pot d'échappement **caractérisée en ce qu'elle**  
 comprend des fibres telles que définies dans l'une des revendications 1 à 6.

9. Composition de verre adaptée à la réalisation de fils de verre de renforcement comprenant les constituants suivants, dans les limites définie ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

5	SiO <sub>2</sub>	58 à 63
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 à 16
	CaO	16 à moins de 23
	MgO	0,5 à moins de 3,5
	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> O	0 à 2
10	TiO <sub>2</sub>	supérieur à 1 et inférieur à 1,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 1,5
	Li <sub>2</sub> O	0 à 0,4
	ZnO	0 à 0,4
	MnO	0 à 1
	F	0 à 0,5

15 10. Procédé de fabrication de fils de verres, comprenant les étapes d'étirage sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus d'une multiplicité de filets de verres fondus s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, et d'assemblage desdits filaments en un ou plusieurs fils collectés sur un support en mouvement, le verre fondu  
20 alimentant les filières présentant une composition selon la revendication 9.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050162

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C03C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/20419 A (PPG IND OHIO INC ; WALLENBERGER FREDERICK T (US)) 14 March 2002 (2002-03-14) cited in the application claims; examples 9,10,83	1-10
X	US 4 542 106 A (SPROULL JAMES F) 17 September 1985 (1985-09-17) claims; example	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 December 1998 (1998-12-31) & JP 10 231142 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 2 September 1998 (1998-09-02) abstract; example 7	1-10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2005

Date of mailing of the international search report

18/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050162

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/12858 A (GALLO MARCELO HERNAN ; BAZIN JEAN PAUL (FR); CREUX SOPHIE (FR); FOURNI) 18 March 1999 (1999-03-18) cited in the application claims; examples -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050162

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0220419	A	14-03-2002	AU 8871801 A BR 0107212 A CN 1392870 A CZ 20030665 A3 EP 1337486 A1 JP 2004508265 T NO 20022155 A PL 360995 A1 SK 6372002 A3 WO 0220419 A1 US 2003207748 A1 US 2003224922 A1	22-03-2002 10-06-2003 22-01-2003 16-06-2004 27-08-2003 18-03-2004 08-07-2002 20-09-2004 08-06-2004 14-03-2002 06-11-2003 04-12-2003
US 4542106	A	17-09-1985	CA 1226305 A1 DE 3570860 D1 EP 0165530 A1 JP 1789670 C JP 3007614 B JP 61014152 A CN 85104675 A , B	01-09-1987 13-07-1989 27-12-1985 29-09-1993 04-02-1991 22-01-1986 24-12-1986
JP 10231142	A	02-09-1998	NONE	
WO 9912858	A	18-03-1999	FR 2768144 A1 AT 228103 T AU 747760 B2 AU 9166698 A BR 9806170 A CA 2272001 A1 CN 1243501 A , C CZ 9901664 A3 DE 69809535 D1 DE 69809535 T2 EP 0951457 A1 ES 2187059 T3 WO 9912858 A1 NO 992227 A NZ 335674 A RU 2232729 C2 SK 62799 A3 TR 9901012 T1 TW 570906 B UA 63917 C2 US 6136735 A	12-03-1999 15-12-2002 23-05-2002 29-03-1999 19-10-1999 18-03-1999 02-02-2000 17-11-1999 02-01-2003 02-10-2003 27-10-1999 16-05-2003 18-03-1999 05-07-1999 28-09-2001 20-07-2004 12-06-2000 22-11-1999 11-01-2004 15-10-2001 24-10-2000

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C03C13/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/20419 A (PPG IND OHIO INC ; WALLENBERGER FREDERICK T (US)) 14 mars 2002 (2002-03-14) cité dans la demande revendications; exemples 9,10,83 -----	1-10
X	US 4 542 106 A (SPROULL JAMES F) 17 septembre 1985 (1985-09-17) revendications; exemple -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 décembre 1998 (1998-12-31) & JP 10 231142 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 2 septembre 1998 (1998-09-02) abrégé; exemple 7 ----- <div style="text-align: center;">-/-</div>	1-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
° Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
9 août 2005	18/08/2005	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Picard, S	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99/12858 A (GALLO MARCELO HERNAN ; BAZIN JEAN PAUL (FR); CREUX SOPHIE (FR); FOURNI) 18 mars 1999 (1999-03-18) cité dans la demande revendications; exemples -----	1-10

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No  
PCT/FR2005/050162

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0220419	A	14-03-2002	AU 8871801 A	22-03-2002
			BR 0107212 A	10-06-2003
			CN 1392870 A	22-01-2003
			CZ 20030665 A3	16-06-2004
			EP 1337486 A1	27-08-2003
			JP 2004508265 T	18-03-2004
			NO 20022155 A	08-07-2002
			PL 360995 A1	20-09-2004
			SK 6372002 A3	08-06-2004
			WO 0220419 A1	14-03-2002
			US 2003207748 A1	06-11-2003
			US 2003224922 A1	04-12-2003
US 4542106	A	17-09-1985	CA 1226305 A1	01-09-1987
			DE 3570860 D1	13-07-1989
			EP 0165530 A1	27-12-1985
			JP 1789670 C	29-09-1993
			JP 3007614 B	04-02-1991
			JP 61014152 A	22-01-1986
			CN 85104675 A ,B	24-12-1986
JP 10231142	A	02-09-1998	AUCUN	
WO 9912858	A	18-03-1999	FR 2768144 A1	12-03-1999
			AT 228103 T	15-12-2002
			AU 747760 B2	23-05-2002
			AU 9166698 A	29-03-1999
			BR 9806170 A	19-10-1999
			CA 2272001 A1	18-03-1999
			CN 1243501 A ,C	02-02-2000
			CZ 9901664 A3	17-11-1999
			DE 69809535 D1	02-01-2003
			DE 69809535 T2	02-10-2003
			EP 0951457 A1	27-10-1999
			ES 2187059 T3	16-05-2003
			WO 9912858 A1	18-03-1999
			NO 992227 A	05-07-1999
			NZ 335674 A	28-09-2001
			RU 2232729 C2	20-07-2004
			SK 62799 A3	12-06-2000
			TR 9901012 T1	22-11-1999
			TW 570906 B	11-01-2004
			UA 63917 C2	15-10-2001
			US 6136735 A	24-10-2000